

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-038101

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl.

B01D 11/00

(21)Application number : 11-216266

(71)Applicant : S R KAIHATSU:KK

(22)Date of filing : 30.07.1999

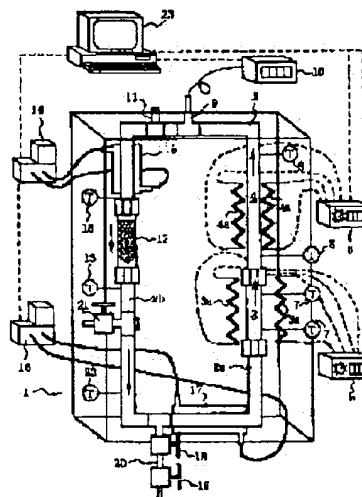
(72)Inventor :  
ARAI KUNIO  
INOMATA HIROSHI  
SMITH RICHARD LEE  
KANNO MASAYUKI

## (54) EXTRACTION USING SUPERCRITICAL FLUID AS SOLVENT AND CLEANING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To perform extraction by connecting to an analyzer for an ultra trace component on line.

SOLUTION: In this extracting method, a reboiler 3 for heating super critical fluid filled from a filling port arranged in an adequate part of a vertically structured supercritical fluid circulation pipe line 2 to lower the density and a super heater 4 for further heating to increase the density gradient are arranged respectively in a lower part of one of vertical passages 2a of the pipe line 2 and in the upper position thereof, a sample filling vessel 12 made from a mesh body and a cooler 15 for cooling the fluid to increase the density are arranged respectively in the midway of another vertical passage 2b and in the upper position thereof and further a super cooler 17 for accelerating the increase of the density of the fluid in the lower part of the pipe line 2 is arranged in the bottom of the pipe line 2. The solvent is circulated automatically by utilizing the difference of the density generated by the heating and the cooling as driving force, the extraction enough for an object to be analyzed is performed by repeating the contact of the same solvent with the sample by the circulation and the sampling from an adequate part of the pipe line is carried out.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3079157

[Date of registration]

23.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-38101

(P2001-38101A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

B 0 1 D 11/00

識別記号

F I

B 0 1 D 11/00

テーマコード(参考)

4 D 0 5 6

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-216266

(22) 出願日 平成11年7月30日 (1999.7.30)

(71) 出願人 597038080

株式会社エスアール開発

岩手県花巻市西大通り1丁目19番23号

(72) 発明者 新井 邦夫

宮城県仙台市太白区富沢3丁目4-6

(72) 発明者 猪股 宏

宮城県仙台市青葉区広瀬町5-38

(72) 発明者 スミス・リチャード・リー

宮城県仙台市太白区郡山6丁目5番10-404

(74) 代理人 100076598

弁理士 渡辺 一豊

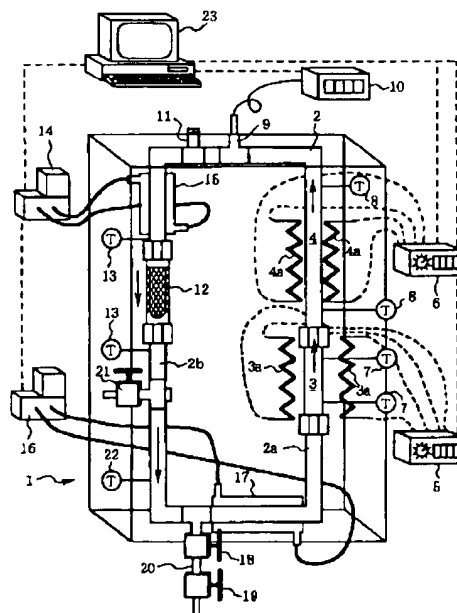
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超臨界流体を溶媒とする抽出および洗浄システム

(57) 【要約】

【課題】 超微量成分の分析器にオンラインで接続し得る抽出を実現する。

【解決手段】 縦型に構成した超臨界流体循環管路2の一方の縦路2a下部に、該管路2に適宜部位に配設の充填口より充填の超臨界流体を加熱して低密度化するリボイラー3並びにその上位に更なる加熱で密度勾配を高めるための超加熱器4を配し、他方の縦路2b途中に、メッシュ体よりなる試料充填容器12並びにその上位に流体を冷却して高密度化する冷却器15を配し、さらに該管路2底部に管路2下部の高密度化を促進させるため超冷却器17を配して、加熱、冷却によって生じる密度差を駆動力として溶媒を自動的に循環させ、当該循環による同一溶媒の繰り返しの対試料接触にて分析対象たり得る抽出を可能とし、上記管路の適宜部位よりサンプリングするとしたものである。



2: 超臨界流体循環管路 2a, 2b: 縦路 3: リボイラー 4: 超加熱器  
12: 試料充填容器 15: 冷却器 17: 超冷却器

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 縦型に構成した超臨界流体循環管路の一方の縦路下部に、該管路に適宜部位に配設の充填口より充填の超臨界流体を加熱して低密度化する外部接触機器よりなるリボイラー並びにその上位に更なる加熱で密度勾配を高めるための外部接触機器よりなる超加熱器を配し、他方の縦路途中に、メッシュ体よりなる試料充填容器を配して、該リボイラー並びに超加熱器の加熱と上記他方の縦路における室温冷却によって生じる密度差を駆動力として溶媒を自動的に循環させ、当該循環による同一溶媒の繰り返しの対試料接触にて分析対象たり得る抽出を可能とし、上記管路の適宜部位よりサンプリングするとして成ることを特徴とする室温で凝縮するところの超臨界流体を溶媒とする抽出および洗浄システム。

【請求項2】 縦型に構成した超臨界流体循環管路の一方の縦路下部に、該管路に適宜部位に配設の充填口より充填の超臨界流体を加熱して低密度化する外部接触機器よりなるリボイラー並びにその上位に更なる加熱で密度勾配を高めるための外部接触機器よりなる超加熱器を配し、他方の縦路途中に、メッシュ体よりなる試料充填容器並びにその上位に流体を冷却して高密度化する外部接触機器よりなる冷却器を配し、さらに該管路下部に管路下部の高密度化を促進させるため外部接触機器よりなる超冷却器を配して、該リボイラー並びに超加熱器の加熱と上記他方の縦路における冷却器並びに底部における超冷却器によって生じる密度差を駆動力として溶媒を自動的に循環させ、当該循環による同一溶媒の繰り返しの対試料接触にて分析対象たり得る抽出を可能とし、上記管路の適宜部位よりサンプリングするとして成ることを特徴とする超臨界流体を溶媒とする抽出および洗浄システム。

【請求項3】 サンプリングを超臨界流体循環管路底部に介配の多方弁でなすとした0.1~400気圧用の請求項2記載の超臨界流体を溶媒とする抽出および洗浄システム。

【請求項4】 サンプリングを超臨界流体循環管路底部に介配の一方の三方弁間に溜めてなすとした0.1~4,000気圧用の請求項2記載の超臨界流体を溶媒とする抽出および洗浄システム。

【請求項5】 サンプリングを超臨界流体循環管路底部に分枝設の試料回路に配設の一方の二方弁間に溜めてなすとした0.1~10,000気圧用の請求項2記載の超臨界流体を溶媒とする抽出および洗浄システム。

【請求項6】 請求項5記載の超臨界流体を溶媒とする抽出システムにおいて、抽出カラム底部に収集器を付設すると共に外部接触機器よりなる追加の冷却器を該収集器に対峙設した超超高压下における結晶化に用いる超臨界流体を溶媒とする抽出および洗浄システム。

【請求項7】 請求項5に記載の超臨界流体を溶媒とする抽出システムにおいて、抽出カラム部に触媒反応器を

構成すると共に当該触媒反応器に外部接触機器よりなる追加の冷却器を対峙設すると共に該触媒反応器の下位に外部接触機器よりなる反応終結又は制限用の冷却器を配した超超高压下における不均一触媒反応に用いる超臨界流体を溶媒とする抽出および洗浄システム。

【請求項8】 縦型に構成した超臨界流体循環管路の一方の縦路下部に、該管路に適宜部位に配設の充填口より充填の超臨界流体を加熱して低密度化する外部接触機器よりなるリボイラー並びにその上位に更なる加熱で密度勾配を高めるための外部接触機器よりなる超加熱器を配し、他方の縦路に、メッシュ体よりなる試料充填容器若しくは反応器、その上位に流体を冷却して高密度化する外部接触機器よりなる冷却器を配し、さらにその下位に外部接触機器よりなる冷却器を配し、該管路上部に添加物保持器を有する弁機構を介設し、該リボイラー並びに超加熱器の加熱と上記他方の縦路における冷却器によって生じる密度差を駆動力として溶媒を自動的に循環させ、当該溶媒自動循環が定常状態に達したところで該添加物注入を可能とした超臨界流体を溶媒とする抽出および洗浄システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は超臨界流体を溶媒とする抽出および洗浄システムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 亜臨界または超臨界状態の流体とは、臨界温度および臨界圧力付近或いはそれを超える状態にある流体であって、液体に近い密度とガス体に近い大きな拡散係数を有する流体（以下、本願に於いては叙上流体を「超臨界流体」と総称する。）である。この特性の故に種々の化合物を、速やかにかつ大量に効率よく抽出できる。また、圧力や温度をわずかに変化させるだけで種々の化合物に対する溶解能力が大きく変化するため、選択的な抽出も行えるという特徴もある。

【0003】 超臨界流体の優れた抽出能力は、微量成分の分析を可能とし、抽出溶媒をオンラインで分析機器（ガス、液体、超臨界流体クロマトグラフ等）と接続することが出来ることは、迅速な分析を実現させている。

【0004】 従来の超臨界流体を溶媒とする抽出は、例えば特開昭61-183395号公報、特開昭63-83198号公報等々に示される如く、耐圧室に構成の試料を静置した抽出カラムに所定の溶媒をシリンダーから圧縮機、熱交換器を介して投入し試料と接触させるワンバッチ、ワンスルー方式である。

【0005】 分析器における抽出システムは、装置の性格上コンパクトであり、少量の試料で抽出・分析が出来るように構成され、各機器は量産施設の場合に比しはるかに規模の小さいものに設計されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 叙上の溶媒の対試料接

触チャンスがワンスルーである抽出システムにあっては、いくら超臨界流体の抽出能力が優れてはいても、限度を超えて溶解度が小さいとか試料中の含有量が少なると、所謂超微量成分の場合には、分析の対象たり得る濃度のサンプルを得ることは不可能である。

【0007】かかる場合は、先ず抽出量を高めるべく溶媒の追加投入や試料の更新がなされるが、得られる抽出液中の濃度は別段高まるものではないから、極めて煩わしい濃縮工程が不可避となり、これを経てからでないと分析器への投入は不可能である。

【0008】しかし、現実の問題として、長時間に渡る頻繁なシリンダー交換と圧縮機、熱交換器の作動上の保安（高圧機器のため）、試料更新のたびのライン停止、再起動（減圧、再高圧設定を要する）の要注意作業は、あまりにも苛酷である。

【0009】本発明は、叙上の事情に鑑みなされたもので、その目的とするところは、超微量成分の場合でも一切、溶媒の追加投入、試料の更新、濃縮のための別ライン設定を不要とし、はるかに短時間にて所望濃度の抽出が可能で確実に直的分析機器とのオンライン接続を可能とする超臨界流体を溶媒とする抽出システムを提供することにある。なお、当該抽出システムにおける溶媒が亜臨界の液体の場合、洗浄用途になるので、本発明の表題は抽出および洗浄システムとする。

#### 【0010】

【課題を達成するための手段】上記目的を達成するために、本発明の超臨界流体を溶媒とする抽出および洗浄システムは、縦型に構成した超臨界流体循環管路の一方の縦路下部に、該管路に適宜部位に配設の充填口より充填の室温で凝縮するところの超臨界流体を加熱して低密度化する外部接触機器よりなるリボイラー並びにその上位に更なる加熱で密度勾配を高めるための外部接触機器よりなる超加熱器を配し、他方の縦路途中に、メッシュ体よりなる試料充填容器を配して、該リボイラー並びに超加熱器の加熱と上記他方の縦路における室温冷却によって生じる密度差を駆動力として溶媒を自動的に循環させ、当該循環による同一溶媒の繰り返しの対試料接触にて分析対象たり得る抽出を可能とし、上記管路の適宜部位よりサンプリングするとしたものである。

【0011】縦型に構成した超臨界流体循環管路の一方の縦路下部に、該管路に適宜部位に配設の充填口より充填の超臨界流体を加熱して低密度化する外部接触機器よりなるリボイラー並びにその上位に更なる加熱で密度勾配を高めるための外部接触機器よりなる超加熱器を配し、他方の縦路途中に、メッシュ体よりなる試料充填容器並びにその上位に流体を冷却して高密度化する外部接触機器よりなる冷却器を配し、さらに該管路下部に管路下部の高密度化を促進させるため外部接触機器よりなる超冷却器を配して、該リボイラー並びに超加熱器の加熱と上記他方の縦路における冷却器並びに底部における超

冷却器によって生じる密度差を駆動力として溶媒を自動的に循環させ、当該循環による同一溶媒の繰り返しの対試料接触にて分析対象たり得る抽出を可能とし、上記管路の適宜部位よりサンプリングするとしたものである。

#### 【0012】

【作用】密閉路たる循環管路に充填の流体（溶媒）は、加熱により沸騰し圧力が増加すると共に低密度化されて管内を上昇する。

【0013】次いで、冷却により凝縮して高密度化されて管内を下降すると共に固体試料の中を通り目的の成分を抽出する。流体は加熱と冷却により生じる密度差を駆動力として自動的に循環管路内を循環し続ける。かかる同一溶媒による繰り返しの同一試料への接触は、濃縮（あるいは晶析（加熱での低密度化の際に生じ得る））に到るものであり、微量成分を分析の対象たり得る濃度に高める。

【0014】しかして、ここに、一切、溶媒の追加投入、試料の更新、濃縮のための別ライン設定を不要とし、はるかに短時間にて所望濃度の抽出が可能で確実に直的分析機器とのオンライン接続を可能とする超臨界流体を溶媒とする抽出および洗浄システムが提供される。

【0015】さらに、本システムは流体が所定密度に充填された後、加熱、超加熱、冷却、超冷却に関し所望の圧力と温度（いずれもモニターされる）についての必要とする条件と循環量を設定することができるので、研究者は目的達成に必要な条件のもとで作業をすることができ

【0016】例えば、ある化学物質は超臨界二酸化炭素に対する溶解度温度と圧力を変化させることにより大きく変化する。一例として、ナフタレンの超臨界二酸化炭素への溶解度は300気圧50度で15w%であるのに対し、90気圧35度では2.5w%に低下する。また圧力を一定に保ち、温度を変化させると溶解度は大きく変化することもある。ナフタレンの例では90気圧40度の超臨界二酸化炭素への溶解度は2.5w%ですが90気圧50度では0.6w%となる。このように温度と圧力の設定が抽出効果を上げるうえで極めて重要であり、抽出システムは研究者の意図に沿った条件設定で運転する機能を持つ必要があるが、本システムはこれに答え得る。

【0017】本システムは管路構成であり、高圧管の採用で耐圧性に優れるものとなし得、溶媒の種類に依らず、温度（-80℃～1,000℃）、圧力（0.1気圧～10.000気圧）の運転条件を選定し得る。

【0018】本発明における主要機器にあっては、外部接触機器としたものは耐圧性の負担を免れ、耐圧性設計が求められるものは高圧管を耐圧フレームに利用することで設計上の負担を軽減することができる。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図1に基づいて説明する。

【0020】本システムの基本的構成が図1に紹介されている。図中1は本発明の縦型に構成の超臨界流体循環高圧管路2を収容の小型のキャビネットを示す。本発明システムの小規模構成可能性をあらわす。

【0021】主要機器は当該キャビネット1内に設置される。まず、一方の縦路2aの下部には外部接触機器のリボイラー3、その上位に同じく外部接触機器の超加熱器4が配され、夫々の加熱体3a、4aは温度制御器5、6に接続されている。

【0022】また、該リボイラー3、超加熱器4には熱電対7、8が取り付けられている。管路2の上部にはシステム圧力を検出するための電気センサー9が配置され、計測器10によりモニターされ、また、近くに配置の破裂板11によって安全運転圧力の管理がなされるものとなっている。

【0023】他方の縦路2b途中には高温高压に耐えるステンレススチール等で作製のメッシュ体よりなる試料充填容器12(抽出カラム)が配される。当該抽出カラムには熱電対13が配される。当該抽出カラムの上位には冷却ユニット14に連絡の外部接触機器よりなる冷却器15が配される。さらに、該リボイラー3の手前に位置する管路2の下部には冷却ユニット16に連絡の外部接触機器よりなる超冷却器17が配される。

【0024】上記冷却器15、超冷却器17は溶媒が室温で凝縮するもの場合には不要である。つまり、最小限の配置として、リボイラー3と超加熱器4のみでも運転可能である。但し、この場合流動は自然に起こるが、システムへの加熱量とシステム循環中での熱損失のバランスにより、システムの温度および圧力も徐々に増加することになる。

【0025】管路2の下部にサンプリング用のバルブ18、19を有した分析管20が配されている。図示例では抽出カラムの下位に溶媒充填口21が設けられ、下流には熱電対22が配されている。叙上システムはコンピューター23により既述の諸計器からの温度、圧力データを用いて、加熱、冷却制御することで、管路2に計算上の流量を与えることができる。当該コンピューター23は、キーボード、モニター、指示デバイスを持つことが望ましい、なぜなら入力データの表示および実験の進捗状況が把握されるからである。

【0026】

【実施例】本発明を種々の高圧の下で実施する場合の要領を以下説明する。

【0027】図2は高温下、圧力400気圧までの抽出の場合を示す。試料充填容器12は、高圧管様のもので長さ50~200mm、外径25.4mm迄、内径14mm迄のものである。リボイラー3は、該容器12と同等のサイズのものが望ましく、設置位置は、熱勾配による密度勾配により引き起こされる流体運動量が増長されるように、下部に設置されることが望ましい。管路2は、リボイラー3、

超加熱器4とフィッティング、エルボー、ティー字継手を含みステンレススチールのような耐久性のある材料で製作することが望ましい。

【0028】本発明では、400気圧までの圧力運転の場合、サンプリングに多方弁24を使用するが、これは試料の取り出しに使用するほか、また目的によって高性能液体クロマトグラフィー、超臨界クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィーその他の分析機器と接続するインターフェイスとして使用する(b図)。多方弁24はそれぞれ、試料取り出しが可能な6個の出入口を持ち、それぞれ試料取り出し時に、全体系の流体に影響を与えないことが望ましい。

【0029】温度600℃、気圧400気圧の場合は、次に説明するような構成が望ましい。

【0030】加熱器は電気式で、リボイラー3用は200~2,000W、超加熱器4は200~2,000W程度が望ましいが、システムのサイズ、循環量によって、より大きな容量の加熱器を選択する。リボイラー3の大きさは容器12と同等のサイズがよい。超加熱器4と容器12への接続管は、容器12とリボイラー3間の管およびリボイラー3管より大きい方が望ましい。リボイラー3に接続する管は、リボイラー3より小さくすることで、流路抵抗を生じさせ、逆流を防ぐ。現状の知見では、後述の実施例に示す通り、流れを制止させる機具(逆止弁など)は不要であるが、場合によってはこれを使用する利点があることもある。

【0031】冷却能力は加熱と同等の能力を持つことが望ましい。但し、冷媒流体の選択は要求される温度、圧力により流動的である。

【0032】温度400℃、圧力400気圧以上の運転に於いて、特に水溶液に於いては、機器は、ハステロイC-276、チタン、インコネル625などの耐食性合金を使用することが望ましい。

【0033】0.1~400気圧の運転装置は次のようなものである。

【0034】試料25を高圧試料容器とされた容器12に入れ、中に充填する。液体、液体混合物、超臨界流体、超臨界混合物は、充填口21から導かれる。場合によっては溶媒はドライアイスの様な固体をリボイラー3、超加熱器4に直接導入することも出来る。

【0035】運転者は適切な温度、圧力プログラムを選択し、任意のソフトウェアをコンピューター23に与えることによって運転が進行する。加熱はリボイラー3、超加熱器4に与える電圧によって制御する。リボイラー3、超加熱器4が熱くなった時、リボイラー3と超加熱器4部の溶媒の密度は減少し、圧力・容積・温度の相関関係によって、流体は管内を上昇する。この圧力・容積・温度相関関係は、溶媒又は混合溶媒の種類によってそれぞれ異なるので、要求される流体流量の決定は、よく知られているように、流動・熱移動現象と熱力学量

によって導かれる。すなわち、熱伝達、物性性能の相関関係及び状態方程式に依って決まる。

【0036】流体の循環流量を増加させるため、冷却器15、超冷却器17が使用される。ただし、熱損失が外部条件で充分なときは、使用せず運転することができる。流体の相状態は、液体、蒸気・液体（二相）混合物、超臨界流体、すなわち高密度ガスの間で変化する。液体が沸点付近又は気液混合物が特に臨界点に近い場合は、リボイラー3に於けるポンプ効果は極めて強力となり、試料と溶媒との接触を高め混合を助けることとなり、この分野に於けるこれまでの発明での課題を克服することが可能である。溶媒は、試料を通して対象成分の抽出を行い、試料循環回路を流れ、リボイラー3に戻り、ある時間を経過すると要望する抽出物が溶媒相中に濃縮、場合によっては結晶化する。この抽出中に試料の濃度が、種々の分析を行うに十分な濃度に到達する。このサンプリングには、多弁弁24を使用する。当該多弁弁24において、24a、24bは溶媒の入口、出口であり、24c、24dは濃縮試料の入口、出口を示し、24e、24fはモービルフェーズ又はキャリアガスの入口、出口を示す。

【0037】滞留管26の長さは、濃縮試料量を保持出来る長さとし、容積 $1\mu\text{L}\sim 10\text{mL}$ で、大容量の場合は通常使用されるチューブ型コイルを使用する。又、自動式でコンピューターで制御され回転し、抽出物は必要に応じて定期的に取り出すことが出来る。その回転状況はb図に示す。回転し、b図のように変わるとき試料は濃縮試料採取口に送られる（オンライン）。濃縮試料は通常の分析機器に送られ分析される。分析後試料回路を図bのように高圧回路で使用した溶媒で満たし、前の位置に戻すことにより、高圧回路（管路2）の溶媒密度を維持しておくのが好ましい。

【0038】この装置の長所は抽出または反応に伴う濃縮の状況が、試料に影響を与えることなく、経時的に監視出来ることにある。更に滞留管26に於いて、抽出又は反応進行中に、抽出物を濃縮するための吸着材を使用するとか、温和な加熱設備を付加することが可能である。滞留管26は、循環回路のどの位置にも設置することが出来る。最大の濃縮を行うため、図2に示す様に循環回路の下部に配置することが望ましい。これに関する知見からは、抽出又は反応溶媒の流量は容器12を通して均一かつ連続的である。

【0039】該容器12を図3に詳示する。

【0040】これは、試料25を内包しているが、すりあわせ用コーンエンド型（角度は $50\sim 80^\circ$ で $60^\circ$ が一般的である）の高圧管27で構成されている。グラントナット28はチュービング環29を締めるもので本発明に使用する圧力範囲で安全、且つ完全に密閉出来るものである。

【0041】リボイラー3の詳細を図4に示す。リボイ

ラー3は容器12と同じデザインである。本発明では、リボイラー3と超加熱器4に充填物30を熱交換と相混合を促進の為に使用する。これらは充填材として知られているラヒシリング、ベレルサドル、インターロックサドル、テラレッド、バルリング又は他の充填材の中から選択して採用する。使用する充填材の構造と選択も本発明の重要な要素のひとつである。充填物30の材質はセラミック、ステンレススチール又は電解研磨仕上鋼及びそれに類する材質が望ましい。

【0042】超高压（0.1気圧 $\sim$ 4,000気圧）に於ける実施要領を図5に示す。

【0043】使用する全ての部品は高温高压仕様とし、サンプリングは管路2上に一对の三方弁31、32を取り付けるか又は他の適切な高温高压試料取り出し回路を取り付ける。

【0044】運転及び溶媒の自動循環はリボイラー3、超加熱器4をコンピューター23で制御することで行い、冷却器15、超冷却器17は高压運転（図2）に記載した通り行う。但し、超高压の場合は若干の運転の変更が必要となる。冷却器15、超冷却器17はリボイラー3と超加熱器4に導入する流体の密度差を増大させるため使用する。それによって超高压4,000気圧に於いては特に激しい循環性能を増加することができる。

【0045】図5の機構に於いてサンプリングは次のように行う。最初、弁31a、32aを閉じ、自動循環が前述の通りに発生し、規定の時間経過後、弁31b、32bを閉じ、管路2に試料を溜める。ついで分析に使用する溶媒を導入管32cから試料回路に導くか、又は導入管31cから分析機器に、弁31aと32aを開放することによって導入する。システムの密度を維持するため試料回路（管路2）は新鮮な溶媒或いは他の物質で満たし、導入管32cから溶媒を連続的に導入し、弁31a、32aを閉じる。弁31b、32bを開放することにより、システムの密度は維持され、同様の工程を繰り返すことにより、希望する試料を多量に取り入れることが出来、又抽出又は反応の経時変化も知ることが出来る。

【0046】超超高压（0.1 $\sim$ 10,000気圧）に於ける抽出及び反応の実施要領を図6に示す。使用する全ての部品は超超高压及び高温仕様とする。サンプリング是一对の三方弁33、34を試料回路35に又は適切な高温高压試料取り出し回路に接続する。運転及び溶媒自動循環はリボイラー3、超加熱器4をコンピューター23で制御することにより、冷却器15、超冷却器17は高压運転回路（図2）に記載した通り行う。但し、超超高压の場合は三方弁のみが使用出来、試料取り出しも密度が高いため制約があり、自由度が少ない。冷却器15又は超冷却器17はリボイラー3と超加熱器4に導入する流体の密度差を増長し、超超高压でも熱駆動溶媒循環が起こることを保証するためのものである。この追加措置によ

って超超高压10,000気圧に於ける性能を大幅に増大できる。

【0047】図6の機構に於いてサンプリングは次のように行う。

【0048】最初に自動循環工程と抽出又は反応は前述の高圧、超高压の通り開始する。この場合弁33、34は閉口状態とし、試料回路35は幾つかの方法によって取り外す。次に弁34を開放し、システムの容量を増加し圧力を低下させる。弁34を閉口後、弁33を開放し、管36を通して減圧によって試料を適切な分析機器に導く。

【0049】システム付属機器について図7にて詳述する。

【0050】図7aに示すように、ヒンジ36付冷却器Aはその入口・出口37、38は使用目的によって機構のどの位置に設置しても良い。b図に示すように、マイクロウェーブ、超音波又はヒンジ39付振動器Bは使用目的によって機構のどの位置に設置しても良い。c図に示す如くヒンジ40付加熱器Cは使用目的によってどの位置に使用しても良い。

【0051】図8に超超高压(10,000気圧)に於ける結晶化の機構を示す。この場合自動循環は前述のように開始し、追加の冷却器41はフィルターをつけた収集器42に対峙設する。結晶化は高压(400気圧)、超高压(4,000気圧)でも行うことが出来る。

【0052】図9に不均一触媒反応が超超高压(10,000気圧)で起こる機構を示す。溶媒自動循環は前述のように起こり、追加の冷却器41は、適当な担持触媒を入れた触媒反応器43に対峙設する。反応器43に続く冷却器44は反応を終結又は反応速度を制限するために用いる。反応生成物を直ちに除去する必要がある場合は、反応器43のすぐ後に吸着剤を設置する。

【0053】図10は溶媒自動循環が定常状態に達した後、溶媒抽出又は反応のために添加物などを高压容器中に注入するための機構を示す。弁の位置は超高压(4,000気圧)の場合は図のように上、下に配置する。添加物は弁45、46を閉じ、弁47、48を開放して、添加物保持器49に入れる。ある時間で添加物はシステムに導入され、抽出又は反応を開始するが、このとき弁47、48を閉め弁45、46を開放する叙上本発明のシステムでは、温度は種々の点で計測され、熱移動が関与する場合の反応又は抽出の制御あるいは追跡を可能とする。代案として、1つまたは複数のサンプリング弁を導入することで組成の経時変化が追跡できる。あるいはUV、照射、赤外、ラマン、EXAFS、濁度又は適切な光学分析技術を使用することも出来る。

【0054】上述した装置においては、極めて広範囲な溶媒、有機、無機、混合溶媒の混合溶媒を使用することが出来る。例えば、二酸化炭素、二酸化炭素+添加剤、水、水+添加剤、酸性又は塩基性溶剤、炭化水素混合

物、炭化水素+添加剤、添加剤とその混合物がある。

【0055】添加物としては、アルカン、アルケン、環状又は架橋炭化水素、芳香族、ヘテロサイクリックシステム、環状、チオ、イミド、スルホン、ケトアミノ、酸、アルカン酸、アルケン酸、アルカンジイオン酸、アシドハライド類、アミン類、アルコール類、エステル類、酸類、エーテル類、アルデハイド類、ケトン類、フェノール類、芳香族類、アミン類、硫化物、二硫化物、スルフォオキサイド、スルホン、界面活性剤、キレート剤、リガント、フッ素化合物、アセチレートエーテル等である。

【0056】次に本発明システムを用いた各種の処理例を紹介する。

#### 【0057】抽出例1

ポリクロロネイテッドビフェニール(PCB)を含む紙を図2に示す抽出カラムに入れる。抽出溶剤として、二酸化炭素を選択する。システムの容量は通常50ccである。30ccの飽和液体二酸化炭素を20°Cでシステムに導入する。リボイラー3の加熱を500~1500W、超加熱器4の加熱は500~1500Wで行い、冷却器15、超冷却器17の冷却無しで急速な自動循環が加熱後3分以内で起こる。最初に急激な二相の流れが起こるのが循環回路(管路2)に取り付けた高压窓を通して観察される。圧力は50気圧から100気圧に徐々に増加し、その後自動循環は減少してくるが明らかに継続している。PCB抽出の時間設定は多方弁24による定期的サンプリングで決定する。冷却器15、超冷却器17で行うことにより、圧力が徐々に150気圧となり平均温度が60°Cで臨界領域に達した時、自動循環を増長することが出来る。この実施例では、溶媒の充分な飽和状態は10~20分以内に達成される。

#### 【0058】抽出例2

石油系炭化水素(PHC)を含む土壌を図2に示す装置の抽出カラムに入れる。抽出溶媒として二酸化炭素+アセトン(添加剤)を選択する。システムの容量によるが一般的には、50ccとし、2ccのアセトン、飽和液体二酸化炭素35ccを20°Cでシステムに導入する。リボイラー3に500~1500Wの加熱を行い、超加熱器4に500~1500Wの加熱を行う。冷却器15、超冷却器17の冷却無しで加熱後3分以内に急速自動循環が起こる。最初急激な二相流が起こるのが循環回路に設置した高压窓から観察される。圧力は50気圧から150気圧に徐々に増加し、その後自動循環は減少するが明らかに継続する。PHCの抽出時間は、多方弁24による定期的なサンプリングによって行う。冷却は冷却器15、超冷却器17で行うことにより、圧力が徐々に150気圧、平均温度60°Cで臨界領域に達したときに、自動循環を増長することが出来る。この実施例では、溶媒の充分な飽和は15~30分以内に達成される。

#### 【0059】抽出反応

太平洋石炭を平均径100 $\mu$ mの粒子に擦りつぶす。約10gのサンプルを図5に示すような装置の高温高压仕様の抽出カラムのセラミック製容器に入れる。通常の容量は40ccである。約20ccの80/20 (W/W) の水とトルエンの混合物を反応器(管路2)に入れる。リボイラー3と超加熱器4に1000~1500Wの加熱を行うと急激な自動循環が5分以内に起こる。抽出温度圧力は混合物の沸点が曲線に従って増加する。システムが近超臨界、超臨界状態に入ると反応と抽出が平行的に起こり、抽出試料は適当なサンプル弁から取り出す。液化石炭は15分以内に生成する。

#### 【0060】結晶化

約25ccの水溶性金属窒素化合物を図8の装置に入れる。通常システムの容量は30ccリボイラー3、超加熱器4に1000~1500Wで加熱し、冷却器15、追加の冷却器41、超冷却器17で冷却すると、圧力は数千気圧に上昇し、10~20nmの微細結晶が超臨界水に於ける酸化物の溶解度が低い為に析出する。結晶化プロセスは、少量サンプルを試料回路35より取り出すことによって継続する。

#### 【0061】不均一反応

臨界点近傍にある溶剤をバッチ式反応器で混合することは、その圧力が高いため、困難である。このことは、多量の反応を行うことが困難であることを意味する。図9に示す触媒反応器43に約1gのNiMo触媒を入れる。硫黄を含む化合物、ジベンゾチオフェンを反応器に導入する。システムを二酸化炭素で加圧し、全体の密度を0.6に調整する。リボイラー3と超加熱器4の加熱器を1000~1500Wで加熱することにより、自動循環が開始する。通常の触媒/反応物の接触と混合性の悪い方法では数時間を要するものでも、この方法では、反応時間は10分で終了することが出来る。

#### 【0062】染色

図10に示す試料充填容器12の抽出部12aに繊維を入れる。染料は添加剤保持器49に入れる。二酸化炭素+エタノール90/10 (w/w) の混合物をリボイラー3、超加熱器4を、1000~1500Wに加熱し、冷却器15、超冷却器17を作動させると、システムは安定的、定常的循環を開始する。弁45と46は開放し、弁47と48は閉める。染色剤は徐々に繊維接触し、一回の接触でほぼ完全に染色反応が起こる。流動は超臨界領域でも円滑に起こり、飽和状態を用いると均一性のある良好な結果が得れる。

#### 【0063】

【発明の効果】以上の如く本発明は構成されるので、以下の効果を奏するものである。

【0064】超微量成分の分析器にオンラインで接続し得るに足る抽出が系内にて可能であり、さらには、濃縮、晶析もなし得、その投入流体の被処理物への繰り返しの接触は、単に超微量成分抽出に止まらず、これまで

は困難であったところの各種の抽出反応、結晶化、不均一反応、染色を可能とし、この分野への貢献は大である。

【0065】この結果、例えば地質学試料(土壌、岩石、石炭)、生化学的試料(動物の組織、骨)あるいは農業関係の試料(豆類、穀類、茎類)あるいは化学工業関係試料(タール、残渣、スラッジ、セラミックス、紙)等々に非効率なソクスレー法によることなくして微量含有成分の抽出・濃縮・分析に適用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明システムの基本構成説明図である。

【図2】a、bは本発明システムの0.1~400気圧用の装置説明図、要部作動説明図である。

【図3】本発明システムにおける試料充填容器の詳示説明図である。

【図4】本発明システムのリボイラーの詳示説明図である。

【図5】本発明システムの0.1~4,000気圧用の装置の説明図である。

【図6】本発明システムの0.1~10,000気圧用の装置の説明図である。

【図7】a、b、cは本発明システムにおける各種外部接触機器の冷却器、振動器、加熱器の説明図である。

【図8】本発明システムの晶析用の装置の説明図である。

【図9】本発明システムの不均一触媒反応用の装置の説明図である。

【図10】本発明システムの添加物注入用の装置の説明図である。

#### 【符号の説明】

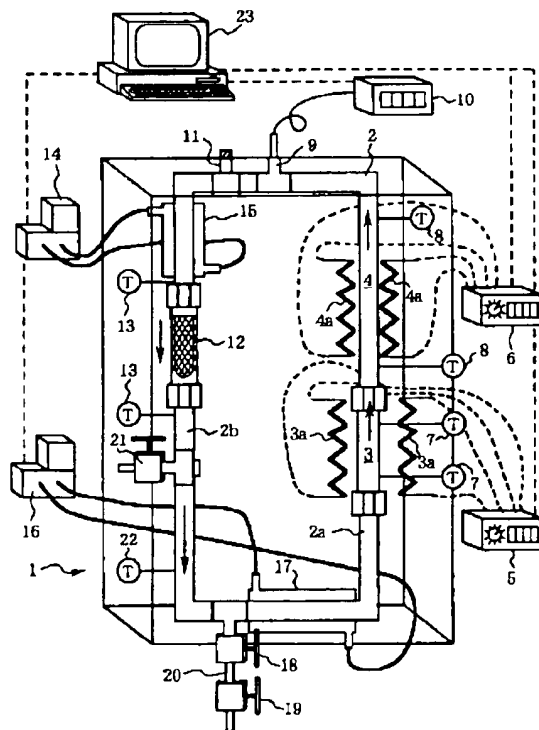
- 1 キャビネット
- 2 超臨界流体循環高压管路
- 2a 縦路
- 2b 縦路
- 3 リボイラー
- 3a 加熱体
- 4 超加熱器
- 4a 加熱体
- 5 温度制御器
- 6 温度制御器
- 7 熱電対
- 8 熱電対
- 9 電気センサー
- 10 計測器
- 11 破裂板
- 12 試料充填容器
- 13 熱電対
- 14 冷却ユニット
- 15 冷却器
- 16 冷却ユニット



- 17 超冷却器
- 18 バルブ
- 19 バルブ
- 20 分析管
- 21 溶媒充填口
- 22 熱電対
- 23 コンピューター
- 24 多方弁
- 24a 溶媒の入口
- 24b 溶媒の出口
- 24c 濃縮試料の入口
- 24d 濃縮試料の出口
- 24e モービルフェーズ又はキャリアガスの入口
- 24f モービルフェーズ又はキャリアガスの出口
- 25 試料
- 26 滞留管
- 27 高压管
- 28 グランドナット
- 29 チュービング環
- 30 充填物
- 31 三方弁
- 31a 弁
- 31b 弁

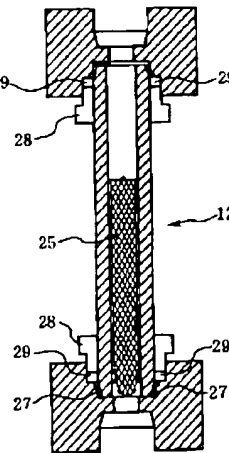
- 31c 導入管
- 32 三方弁
- 32a 弁
- 32b 弁
- 32c 導入管
- 33 二方弁
- 34 二方弁
- 35 試料回路
- 36 ヒンジ
- 37 入口
- 38 出口
- 39 ヒンジ
- 40 ヒンジ
- 41 冷却器
- 42 収集器
- 43 反応器
- 44 冷却器
- 45 弁
- 46 弁
- 47 弁
- 48 弁
- 49 添加物保持器

【図1】

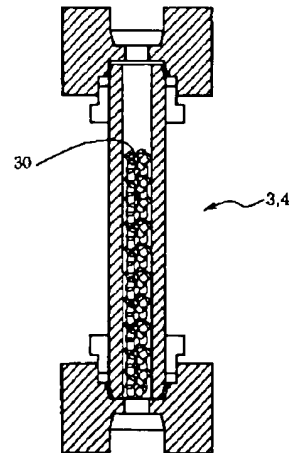


2: 超臨界流体循環管路 2a, 2b: 管路 3: リボイラー 4: 超加熱器  
12: 試料充填容器 15: 冷却器 17: 超冷却器

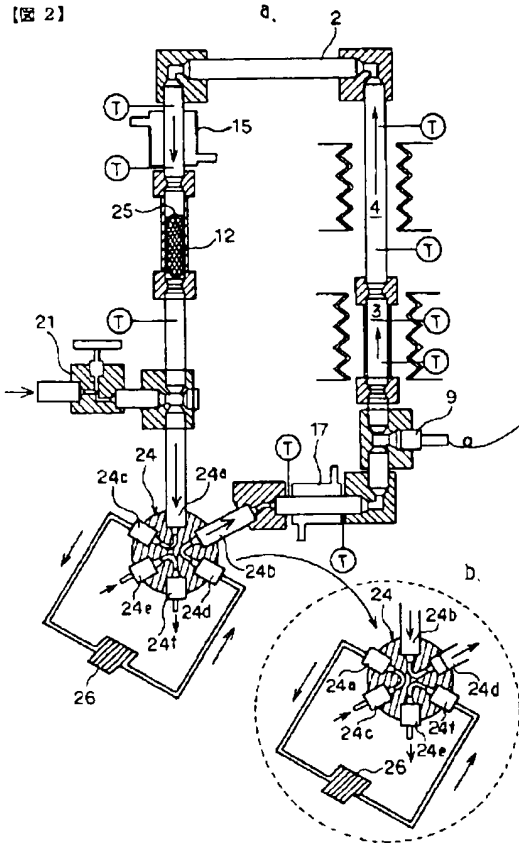
【図3】



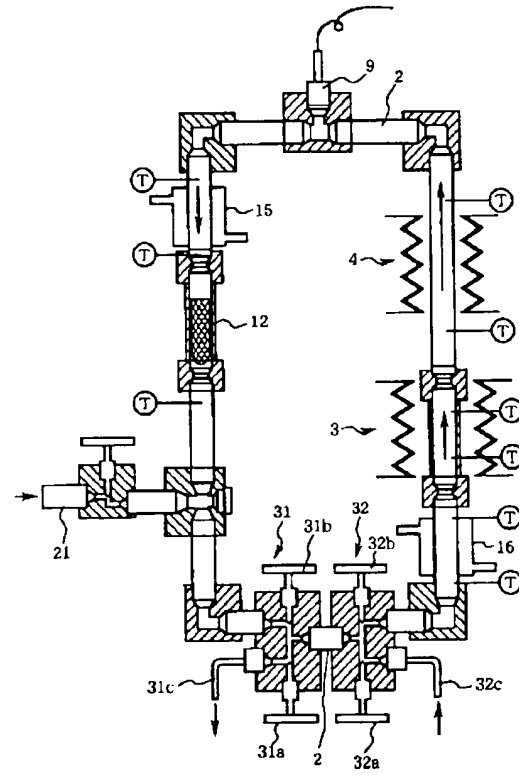
【図4】



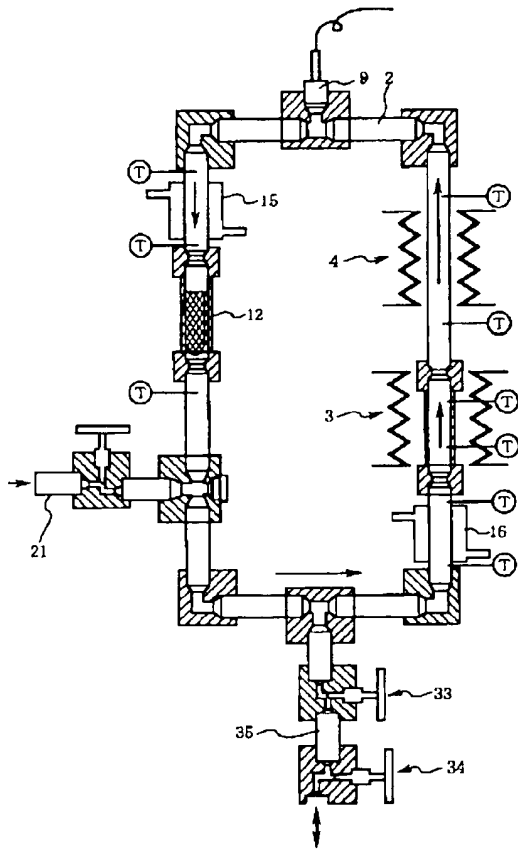
【図2】



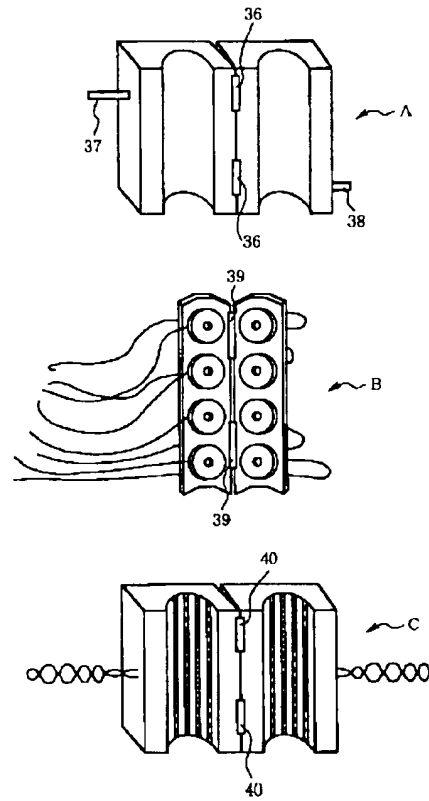
【図5】



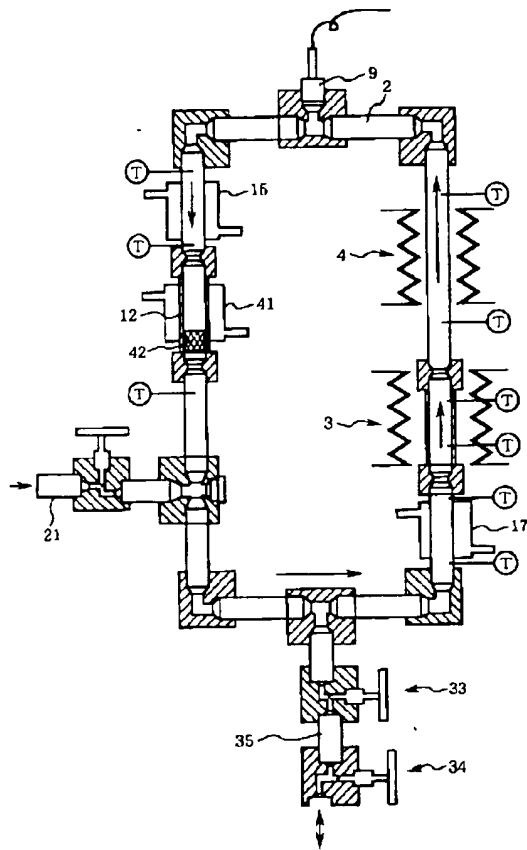
【図6】



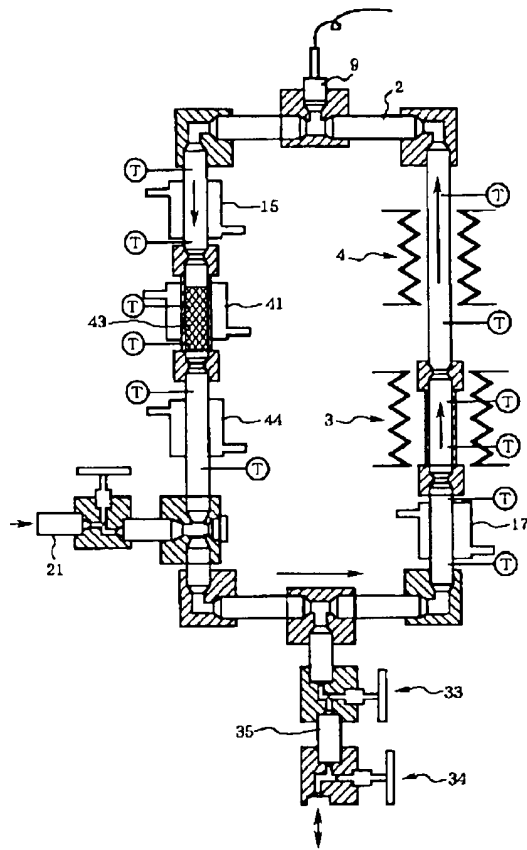
【図7】



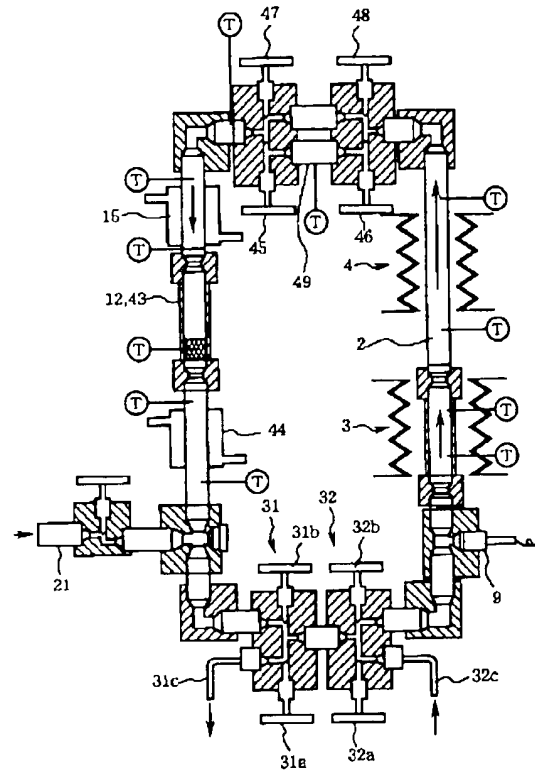
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 菅野 昌之  
岩手県花巻市西大通り1丁目19番23号 株  
式会社エスアール開発内

Fターム(参考) 4D056 AB01 AB17 AC24 BA05 BA11  
BA16 CA37 CA40